

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

TRANSLATION

(19) Federal Republic
Of Germany

German Patent
Office

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 36 07 773 A1**

(21) File No.: P 36 07 773.9
(21) Filing Date: 8 March 1986
(23) Laid Open Date: 10 September 1987

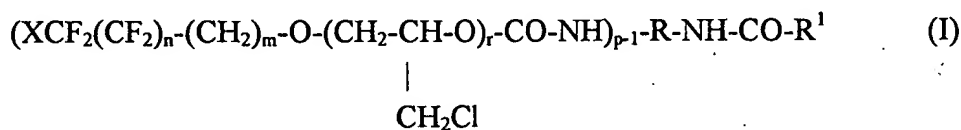
(51) Int. Cl.⁴:
C 07 C 127/15
C 08 G 18/50
D 06 M 15/576
C 14 C 9/00

(71) Applicant: Cassella AG
6000 Frankfurt, DE

(72) Inventors:
Hintermeier, Karl, Dr., 6000 Frankfurt;
Müller, Manfred, 6460 Geinhausen;
Wehowsky, Frank, Dr. 8269 Burgkirchen;
Kleber, Rolf, Dr. 6078 Neu Isenburg;
Wagener, Hans, 6238 Hofheim

(54) Polyurethanes Containing Fluoroalkyl Ligands, Process for their Production, Preparations, and Use

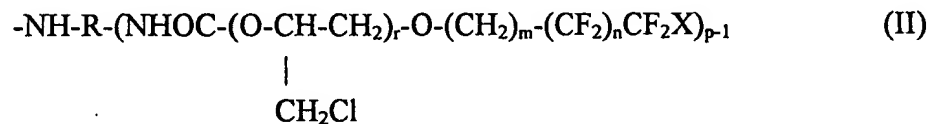
Polyurethanes containing fluoroalkyl ligands of Formula I



wherein X is hydrogen or fluorine,

R is a p-valent, organic, aliphatic radical,

R¹ is, for example, a radical of Formula II



n is a number from 5 to 13,

m is a number from 2 to 6,

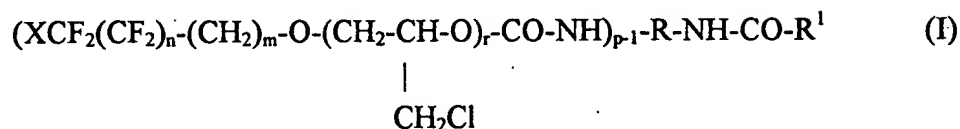
p is a number from 3 to 5, and

r is a number from 0 to 3,

are outstandingly suitable for hydrophobic and oleophobic finishing of textile materials and leather.

Patent Claims

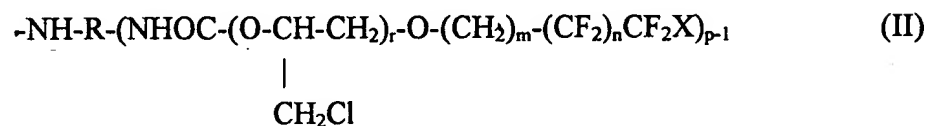
1. Polyurethane containing fluoroalkyl ligands of Formula I



wherein X is hydrogen or fluorine,

R is a p-valent, organic, aliphatic radical,

R¹ is a radical of Formula II



or a -O(CH₂)₄OH or -O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH radical,

or the radical of a CH acidic or NH acidic compound,

n is a number from 5 to 13,

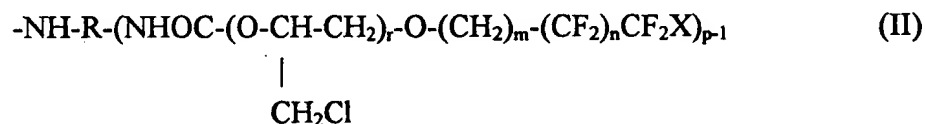
m is a number from 2 to 6,

p is a number from 3 to 5, and

r is a number from 0 to 3.

2. Polyurethane according to Claim 1, characterized in that n is a number from 7 to 11 and/or m is the number 2, and/or p is the number 3, and/or X is fluorine.

3. Polyurethane according to Claim 1 and/or 2, characterized in that R¹ is a radical of Formula II

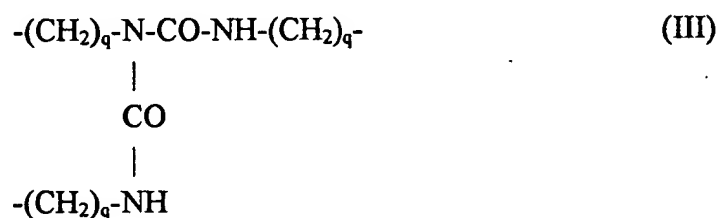


4. Polyurethane according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that r is a number from 1 to 2.

5. Polyurethane according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that r is the quantity 0.

6. Polyurethane according to one or more of Claims 1 to 5, characterized in that R¹ is a HO(CH₂)₄O- radical or a HO(CH₂)₂O(CH₂)₂O- radical.

7. Polyurethane containing fluoroalkyl ligands according to one or more of Claims 1 to 6, characterized in that R is a radical of Formula III



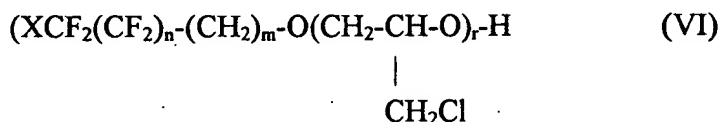
wherein q is a number from 2 to 10, in particular 2 to 8, preferably 6.

8. Polyurethane according to one or more of Claims 1 to 7, characterized in that it is in the form of an aqueous dispersion or in the form of a solution in an organic solvent or solvent mixture.

9. Process for making the polyurethanes stated in one or more of Claims 1 to 8, characterized in that p moles of a polyisocyanate of Formula V



is reacted with (p-1) moles of a compound of Formula VI



wherein R, X, p, n, m, and r are the same as in Claims 1 to 7, and simultaneously or subsequently with at least one mole of a compound of Formula VIII

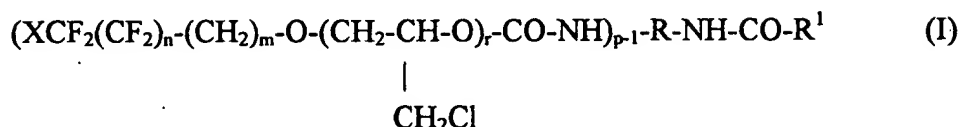


wherein Z is a -O(CH₂)₄OH or -O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH radical, or the radical of a CH acidic or NH acidic compound derived from the removal of the acid hydrogen atom, or the -OH group.

10. Use of the polyurethanes according to one or more of Claims 1 to 8 to finish textile materials, in particular, those based on polyesters or polyamides, and leather.

Specification

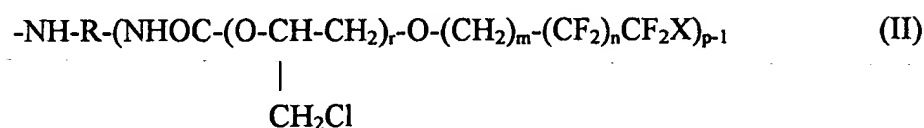
The invention involves a polyurethane of Formula I



wherein X is hydrogen or fluorine,

R is a p-valent, organic, aliphatic radical,

R¹ is a radical of Formula II



or a -O(CH₂)₄OH or -O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH radical,

n is a number from 5 to 13,

m is a number from 2 to 6,

p is a number from 3 to 5, and

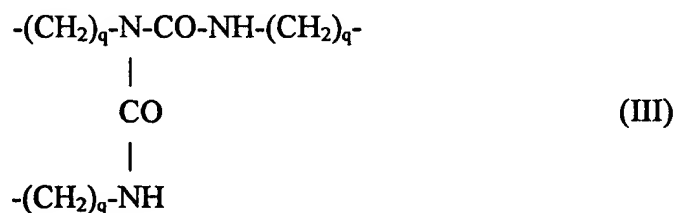
r is a number from 0 to 3.

The invention also involves the preparation of Formula I polyurethanes in the form of their solutions in organic solvents or in the form of their aqueous dispersions and their use to finish textiles materials and leather.

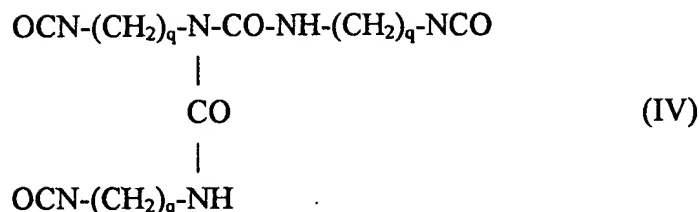
X is preferably fluorine, and R is an organic p-valent radical of an aliphatic compound having the p-isocyanate groups in the molecule. Such types of compounds are known.

Numbers 1 to 2 are preferred for r. The quantity 0 is particularly preferred for r.

The number 3 is preferred for p. A Formula III radical is very particularly preferred for R.



wherein q is a number from 2 to 10, in particular 2 to 8, preferably 6. The radical of Formula III is derived from a compound of Formula IV

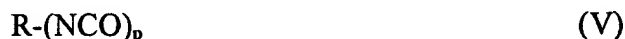


wherein q is the same as above. Formula IV compounds are commercially available and are obtained from diisocyanates by reaction with excess water.

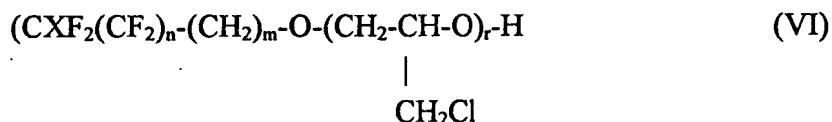
R¹ is, for example, the radical of a CH acidic or NH acidic compound derived from the removal of a hydrogen atom. Such type of CH acidic compounds are, for example, compounds having an active methylene group, such as, for example, malonic ester, methyl cyanoacetate, acetylacetone, ethyl acetoacetate, succinic acid ester, N-methylpyrrolidone, and etc. Suitable NH acidic compounds are, for example, lactams, such as, for example, ε-caprolactam, and pyrrolidone. The preferred R¹ is a radical of the formula -O(CH₂)₄OH or -O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH. A radical of Formula II is very particularly preferred for R¹.

A number from 7 to 11 is preferred for n. The number 2 is preferred for m.

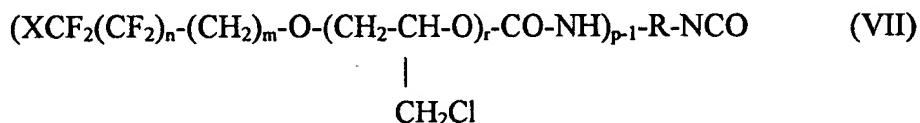
The invention's Formula I compounds are obtained by reacting p moles of a Formula V polyisocyanate



with (p-1) moles of a Formula VI compound



wherein R, X, p, n, m, and r are the same as above, forming a reaction product of Formula VII



that is then reacted simultaneously or subsequently with at least one mole of a Formula VIII compound



wherein Z is a -O(CH₂)₄OH or -O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH radical, or the radical of a CH acidic or NH acidic compound derived from the removal of the acid hydrogen atom, or the -OH group. If Z is

-OH, Compound VIII is water. The particularly preferred Formula I products, wherein R^1 is a Formula II radical, are obtained from the reaction of Compound VII with water, as CO_2 is split off and the molecule doubles.

A Formula IV compound is used for Formula V compounds. Formula IV and V compounds are known.

Formula VI compounds having $r = 0$ involve known perfluoroalkyl alkanols, which can also be used in the form of their commercial mixtures. Formula VI compounds having r not equal to 0 involve perfluoroalkyl/epichlorohydrin adducts. If such types of perfluoroalkyl/epichlorohydrin adducts are not commercially available, they can be prepared easily by reacting a Formula VI perfluoroalkyl alkanol, wherein $r = 0$, or a mixture of such types of compounds with epichlorohydrin in the presence of a catalyst at a temperature of 50 to 150° C, preferably 70 to 90° C. Examples of catalysts are boron trifluoride diethyletherate and/or dibutyltin dilaurate. The catalyst quantity is generally 0.01 to 5 percent by weight, preferably 0.1 to 1 percent by weight, relative to perfluoroalkyl alkanol. The reaction is conducted preferably with stirring and under autogenous pressure, whereby the liquid epichlorohydrin (116° C boiling point under standard conditions) is added to the alcohol already present. The reaction time is in the range of 0.5 to 7 hours. It can be advisable to use a solvent. Preferred solvents are halogenated hydrocarbons, such as carbon tetrachloride, trichloroethylene, 1,2-dichloroethane, trichloroethane, pentafluoromonochloroethane, and trifluorodichloroethane; ketones, such as methylethylketone and cyclohexanone; ethers, such as diisopropylether and tetrahydrofuran; dimethylformamide and N-methylpyrrolidone. The reaction proceeds quantitatively. The optional solvent is distilled from the resulting reaction product, also removing still-present volatile components, such as unreacted epichlorohydrin. The distillation can also be conducted under vacuum (water jet vacuum) for practical reasons. The catalyst, which is required in any case in the subsequent reaction with the polyisocyanate, could be washed out or neutralized with alkaline agents, preferably an aqueous sodium bicarbonate solution or an amine, such as triethylamine.

The reaction of Formula V compounds with Formula VI compounds and the subsequent reaction with Formula VIII compounds is normally conducted in a suitable solvent at temperatures from room temperature to 150° C, preferably 40 to 100° C.

Suitable solvents are, for example, appropriately high-boiling esters, such as butyl acetate, isobutyl acetate, amyl acetate, hexyl acetate, benzyl acetate, propyl butyrate, dibutyl adipate; appropriately high-boiling ethers, such as dibutylether or diethyleneglycol dimethylether; appropriately high-boiling ketones, such as, for example, methylbutylketone, ethylbutylketone, ethylamylketone, and diisobutylketone.

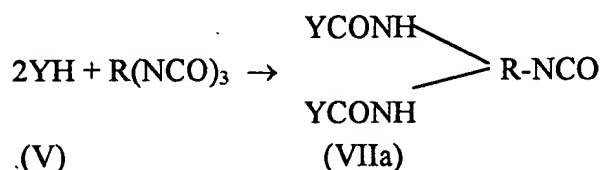
The reaction between Compounds V and VI is normally conducted in the presence of a suitable catalyst, such as, for example, dibutyltin laurate and/or boron trifluoride diethyletherate, and is normally ended after 0.5 to hours, preferably 1 to 2.5 hours. Before the subsequent reaction with the compound of the formula H-Z, the temperature of the reaction charge can be decreased optionally, for example, to 50 to 70° C. Such a temperature decrease is recommended particularly in case of water addition. Water is generally metered in carefully, whereas 1,4-

butanediol, diethylene glycol, CH acidic compounds, or NH acidic compounds can be added more rapidly, optionally all at once. It is also possible to add the CH acidic or NH acidic compound at the start together with the Formula VI compound, advisedly in a suitable solvent, and add the Formula V compound to this mixture.

If, for example, p is preferably 3, if the Formula VIII compound is water, and if, for simplification, the Formula VI compound is written as Formula VIa

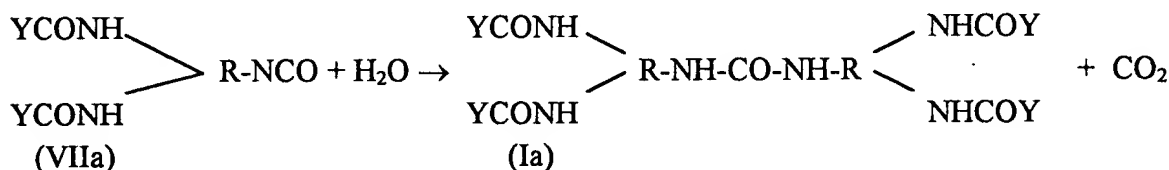


the reactions among Compounds V, VI, and VIII can be shown schematically as follows. First the intermediate product VIIa is formed from 2 moles YH and 1 mole Compound V



(Translator's note: The German text shows (V) under the wrong compound, as is shown here.)

Compound VIIa in expanded notation corresponds to the Formula VII compound. Two moles of this intermediate product react with one mole of water, splitting off CO_2 to yield the Formula Ia compound



The Formula Ia compound corresponds in expanded notation to the Formula I compound having R^1 as a Formula II radical.

The invention's Formula I compounds are outstandingly suitable for textile finishing and produce, in particular, oleophobic, hydrophobic, dirt-repellent, and conductivity-enhancing effects. These can be used for textile finishing in the form of their solutions in organic solvents or in the form of their aqueous dispersions. Especially stable aqueous dispersions are obtained with the invention's Formula I compounds if R^1 is a $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ or $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ radical or preferably a Formula II radical.

Urethanes containing perfluoroalkyl ligands are already known for oleophobic and hydrophobic finishing; see, for example, DE-A 14 68 295, DE-A 17 94 356, DE-A 33 19 368, FP-A 13 16 488, US-A 33 98 182, 34 84 281, and 38 96 251. However, these compounds do not adhere adequately to the substrate and require large quantities in use.

EP-A2 01 03 752 discloses agents for a dirt-repelling finish having active ingredients prepared by reacting a mixture of polyfunctional isocyanate compounds having at least three isocyanate radicals and a -NHCO< group with an alcohol, thioalcohol or amine containing perfluoroalkyl groups, and if necessary, subsequently reacting the mixture with another alcohol, thioalcohol, or amine. The adhesion of this product to fiber is, however, not optimal.

The invention's products are used as solutions in suitable organic solvents or preferably, as aqueous dispersions that can similarly contain (preferred) organic solvents. Examples of suitable organic solvents are alcohols, such as, for example, isopropanol; ketones, such as, for example, acetone, methylethylketone, methylpropylketone, and diethylketone; esters, such as, for example, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, or mixtures of two or more organic solvents. The active ingredient content of the organic solution can range within wide limits and is preferably 1 to 20 percent by weight. The organic solution can also contain two or more Formula I ingredients and optionally, other finishing and auxiliary agents.

The aqueous dispersion is prepared by dispersing with a relatively large amount of energy in water the active ingredients together with cationic dispersing and/or emulsifying agents and optionally, additional auxiliary agents and solvents. In this preparation, the active ingredients are present at least in a portion of the quantity of solvent or solvent mixture to be used, and the dispersion is divided advisedly into two stages, first a preliminary dispersion and then a fine dispersion. The preliminary dispersion is conducted advisedly by the use of high shearing forces, for example, by the use of a high speed stirrer, such as, for example, a dispersing machine, such as the Ultraturrax type. The resulting dispersion is then subjected to, for example, ultrasonic treatment or treatment in a high pressure homogenizer. After this treatment, the particle size in the dispersion is over 80%, preferably over 95% at 1 μm or less.

The finished dispersion contains, as a rule, 5 to 25 percent by weight active ingredient of Formula I, 2 to 15 percent by weight dispersing agent and/or emulsifying agent, and 5 to 30% by weight of a solvent or solvent mixture. Of course, a mixture of Formula I active ingredients can be used instead of one Formula I active ingredient, and instead of one dispersing and/or emulsifying agent, a mixture of such agents can be used for the dispersion.

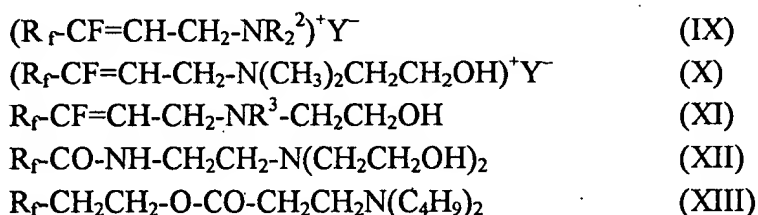
The usual mixtures of water-soluble and water-insoluble solvents, the former predominating, are used as solvent additives for the dispersion. Examples of suitable water-soluble solvents are monoalcohols, dialcohols, lower ketones, polyglycol esters, and polyglycol ethers, or mixtures of such types of solvents. The solvent components advantageously include at least one high-boiling, water-soluble solvent, that is, a solvent having a boiling point above ca. 150° C. Examples of suitable water-insoluble solvents are esters, ethers, and/or higher ketones. Low-boiling solvents can optionally be removed, for example, distilled off at a later point.

Suitable water-soluble, high-boiling solvents can be, in particular, the ($\text{C}_1\text{-C}_4$) monoalkyl and dialkyl ethers of diethylene glycol and/or dipropylene glycol. Isopropanol, glycol, or glycerin, individually or in mixtures, are added to promote the stability of the dispersion, preferably in a quantity of 1 to 5 percent by weight, relative to the end point. Suitable water-insoluble solvents can be primarily any butyl ester, in particular, butyl acetate.

Especially good results on carpets, particularly from the standpoint of dirt repellency, are also obtained if the invention's aqueous dispersion contains additionally at least one cationically dispersed, optionally also fluorine-containing (meth)acrylate polymer or copolymer in quantities of 5 to 25 percent by weight. This quantity is selected so that the quantity of (meth)acrylate polymer or copolymer plus the quantity of active ingredient is 15 to 30 percent by weight. The types of (meth)acrylate polymers or copolymers are added advisedly to the invention's dispersions in the form of a separately prepared aqueous cationic dispersion.

The (meth)acrylate polymers or copolymers normally contain repeating units of esters of acrylic acid and/or methacrylic acid with C₁ to C₁₈ alcohols and can be prepared, for example, by known methods. Methacrylate copolymers are preferred, especially if the monomer mixture used for their preparation contains at least 80 percent by weight esters of C₁ to C₄ alcohols. Copolymers of methyl methacrylate and isobutyl methacrylate are preferred, particularly if the methyl ester proportion predominates in the copolymer. A copolymer prepared from methyl methacrylate and isobutyl methacrylate in a 3:1 weight ratio is especially preferred. The preparation of this copolymer and its dispersion are described in Example 3. Other (meth)acrylate polymers and copolymers can be prepared and dispersed in a similar manner.

Examples of suitable cationic dispersing agents and/or emulsifying agents for preparing the invention's aqueous dispersions and for dispersing the (meth)acrylate polymer are commercial industrial products of Formulas IX to XIII.



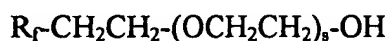
wherein R_f is a perfluoroalkyl radical having 4 to 15 carbon atoms, preferably 6 to 12 carbon atoms,

R₂ is -CH₃, -C₂H₅, C₃H₇, or -C₄H₉,

Y is SO₄CH₃, Cl, and

R₃ is -H or CH₃.

Such cationic dispersing agents and/or emulsifying agents can also be used in combination with nonionic dispersing agents and/or emulsifying agents. Examples of nonionic products suitable for such a combination are polyoxyethylene derivatives of sorbitan anhydrides that are partially esterified with fatty acids, such as, for example, polyoxyethylene sorbitanmonooleate, and polyoxyethylene derivatives of fatty alcohols or fluoroalcohols. Suitable polyoxyethylene derivatives of fluoroalcohols have the formula



wherein s is a number from 4 to 16, preferably 5 to 13, and R_f is the same as in the preceding formula. Such nonionic products are also commercially available.

The invention's Formula I ingredients, wherein R^1 is a $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ - radical, a $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ radical, or particularly a Formula II radical, can be converted into especially stable dispersions.

The Formula I ingredients in the form of their solutions in organic solvents or preferably in the form of their aqueous dispersions are suitable for finishing textiles of natural or synthetic fibers, particularly polyamide, polyester, polyacrylonitrile, and wool, or mixtures of these fibers, as well as leather. The textile material can be in any form, for example, filaments, fibers, yarn, flock, woven fabric, knitted fabric, or nonwoven material, especially, however, as carpeting. The Formula I ingredients can be used for finishing alone or combined with other finishing agents, such as textile resins based on glyoxal or its derivatives, softeners, PVA, and EVA, or similar dispersions.

The invention's aqueous dispersions fulfill all the requirements of the industry and in particular, show outstanding long-term stability at temperatures of -20° to $+40^\circ$ C. They do indeed solidify at minus temperatures, but the dispersion holds after thawing, in contrast to currently known dispersions. The invention's aqueous cationic dispersions show outstanding oleophobic, hydrophobic, dirt-repelling, and conductivity-improving results in textile finishing. The material adheres well to the substrate during washing and dry cleaning.

The invention's compositions can be applied in the form of their solutions in organic solvents or preferably as aqueous dispersions on textile material or leather. The solutions and dispersions can be used as they occur in preparation. However, they are normally diluted for use with water to a solids content of 1 to 10 percent by weight, 1.5 to 5 percent by weight. They can be applied in any known manner to the textile material to be treated, for example, by spraying, padding, etc. Repeated applications can promote penetration of the substrate and increase the effectiveness of the material. The quantity for application is selected so that the material has 0.01 to 1 percent by weight, preferably 0.05 to 0.2 percent by weight fluorine. This corresponds to 0.1 to 10 percent by weight, preferably 0.5 to 4% by weight solids content. The treated material is dried at temperatures up to 120° C, for example, at 100 to 120° C, followed by a heat treatment at temperatures of 130 to 200° C, depending on the substrate, preferably 140 to 180° C, lasting usually for about 4 minutes to 30 seconds. Drying and heat treatment can be conducted in different apparatuses or in the same apparatus.

The substrate to be treated with the invention's products is coated in all cases with the equally symmetrical polyurethane urea of Formula I, wherein R^1 is a Formula II radical. This symmetrical polyurethane urea is used either directly in the form of the particularly preferred compounds or it is formed in treating the substrate with the other invention's compounds. In the use of the invention's Formula I compounds wherein R^1 is a radical of a CH acidic compound or NH acidic compound, the CH acidic compound or NH acidic compound is split off in the thermal posttreatment to regenerate the isocyanate groups. The compound having the regenerated isocyanate groups then reacts immediately with the water present, splitting off CO_2 and doubling

the molecule, thereby forming a Formula I compound wherein R^1 is a Formula II radical. Surprisingly, the Formula I compounds wherein R^1 is a $-O(CH_2)_4OH$ - radical or a $-O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ radical also converts into Formula I compounds, wherein R^1 is a Formula II radical, during the thermal posttreatment of the treated substrate. In the acid medium, Formula I compounds wherein R^1 is a $-O(CH_2)_4OH$ - radical first split off tetrahydrofuran and water, and Formula I compounds wherein R^1 is a $-O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ radical split off dioxane and water, regenerating a Formula VII isocyanate. This Formula VII isocyanate then reacts with the water present in the wet medium in a manner already mentioned to split off CO_2 and double the molecule to produce an invention's Formula I compound, wherein R^1 is a Formula II radical.

It seems likely that the high-boiling organic solvent preferably contained in the dispersion also has important significance in setting the Formula I composition on the fiber in the sense of a type of carrier effect.

In the following examples, temperatures are given in Celsius degrees and percentages, if not otherwise stated, in percent by weight. In the examples:

1. Desmodur® N 75 is a technical mixture of "biuret-triisocyanate" of Formula IV, wherein $q = 6$, ca. 75% in ethylene glycol acetate/xylene (1:1) from BAYER AG,

2. "Perfluorooctyl ethanol" is a technical mixture of various perfluoroalkyl ethanol of the formula



wherein the radical R_F comprises up to 50 to 55% of C_8F_{17} radicals, up to 25 to 30% of $C_{10}F_{21}$ radicals, and up to 10 to 15% of $C_{12}F_{25}$ radicals, or perfluoroalkyl radicals having more than 12 carbon atoms, and the difference up to 100% comprises C_6F_{13} radicals. The average molecular weight is 534.

3. Tween® 80 is polyoxyethylene sorbitan monooleate having ca. 80 oxyethylene groups (The trademark is registered by ICI Americas, Inc.)

Example 1

(Reaction product of 2 moles Desmodur N 75 with 4 moles "perfluorooctyl ethanol" and 1 mole water)

355 g "perfluorooctyl ethanol" (= 0.66 mole) are dissolved with 150 g diethylene glycol dimethylether at 50° C in a 2 liter four-neck flask having standard taper ground joints, a stirrer, a dropping funnel, and a cooler. 0.5 ml dibutyltin dilaurate is added as a catalyst. During one-half hour, 204 g Desmodur N 75 (= 0.33 mole) are added dropwise with stirring. The temperature in the flask increases from the exothermic reaction to ca. 75° C. The reaction mixture is heated for another 2 hours at 100° C. The solution is let cool to 60° C, and 18 g water (= 1 mole = 500% excess) are added dropwise with good stirring. The carbon dioxide generated during urea

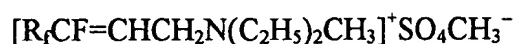
formation escapes with moderate gas evolution. The reaction mixture is stirred long enough (ca. 1 to 2 hours) at 100° C until all isocyanate is consumed.

Yield = 722 g of a light 79% solution having a 35% fluorine content, which on cooling, solidifies to a gelatinous mass.

Example 2

(Preparation of an aqueous dispersion of the Example 1 product)

A 2-liter glass cylinder is charged with 56.25 g of a 40% solution of an emulsifier of the formula



in the form of a technical mixture having a 50% fluorine content dissolved in 787 g water. An 80° C solution of 300 g of the 79% product of Example 1 and 45 g Tween 80 in 300 g butyl acetate are fed into a dispersing machine of the Ultraturrax type with high shear during ca. 10 minutes. The temperature in the cylinder rises to ca. 45°. At this temperature, dispersion is continued for 10 more minutes. The resulting dispersion is not yet stable in storage. Therefore, the crude dispersion is subjected to a subsequent fine treatment by an ultrasonic treatment. The dispersion is continued until average particle diameter is less than 1 µm.

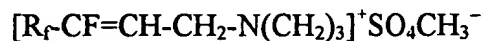
The product is 1500 g of a stable, 14.3%, whitish dispersion having a fluorine content of 7% and a solids content of 20.2%.

Example 3

(Preparation of a methacrylate copolymer)

A 250 ml storage jar fitted with a stirrer and a bottom outlet is charged with 75 g methyl methacrylate and 25 g isobutyl methacrylate and stirred to a homogeneous solution, whereupon the stirrer is stopped.

A 500 ml polymerization flask fitted with a stirrer, thermometer, gas inlet tube, reflux cooler, dropping funnel, and feed capability from the storage jar is charged with 130 g water and 6 g of an emulsifier of the formula



and 22 ml of the monomer solution from the storage jar. The polymerization flask is heated to 50° C by an electrically heated water bath (55° C bath) with stirring, while a weak stream of nitrogen is passed through the solution. After the reaction mixture has reached this temperature, 0.2 g potassium persulfate is added in one portion. The polymerization reaction starts immediately, as

shown by a temperature increase up to ca. 57° C and a color change (bluish fluorescence). When the internal temperature rises above 56° C, the dropwise addition of the monomer solution from the storage jar and a separately prepared catalyst solution comprising 0.2 g sodium pyrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) and 10 g water is started. The nitrogen stream can be stopped at the same time. The monomer solution should be metered in after ca. 1 hour, the catalyst solution somewhat later.

During this entire dropwise addition phase, the reaction temperature should be 55 to 60° C with an unchanged 55° C bath temperature. After the end of the dropwise addition, the polymer emulsion is heated to 60 to 62° C (65° C bath temperature) and stirred for 1 hour under these conditions. It is subsequently cooled to room temperature and filtered through a PE screen filter (105 μm). The yield is 270.4 g of a 40% whitish opaque dispersion.

Example 4

Mixing 100 g of the Example 2 dispersion with 20 g of the Example 3 polymethacrylate yields 120 g of a stable dispersion mixture that is particularly suitable for oleophobic and dirt-repellent finishing of polyamide or polyester carpets. Fluorine content is 5.83%.

Example 5

(Reaction of Desmodur N 75 with 2 moles of the adduct of 1.2 moles epichlorohydrin to 1 mole "perfluorooctyl ethanol" + 1 mole dimethyl malonate)

a) 83.4 g of the adduct of 1.2 moles epichlorohydrin to 1 mole "perfluorooctyl ethanol" (= 0.133 mole), 40 g diethylene glycol dimethyl ether, 8.8 g dimethyl malonate (= 0.066 mole), and 4 drops dibutyltin laurate are heated to 50° C and thereby dissolved in a 250 ml 4-neck flask having standard taper ground joints, a stirrer, dropping funnel, thermometer, and cooler. During ca. 15 minutes, 40.8 g Desmodur N 75 are added dropwise with stirring. The exothermic reaction raises the temperature to 50 to 70° C. The reaction mixture is stirred 3 more hours at 90 to 100° C. The yield is 173 g of a light 76.5% solution that solidifies on cooling to a stiff gelatinous mass. The fluorine content of this gelatinous mass is 28.7%. It is easily crumbled.

b) The required starting adduct of 1.2 moles epichlorohydrin to 1 mole "perfluorooctyl ethanol" can be prepared as follows. A 250 ml flask fitted with a reflux cooler, thermometer, dropping funnel, and heating bath is charged with 150 g (0.278 mole) "perfluorooctyl ethanol", 45 ml 1,2,2-trifluoroethane as solvent, and 1.5 g boron trifluoride diethyletherate as catalyst. At 50° C (with cooling), 30.9 g (0.334 mole) epichlorohydrin are added dropwise. The reaction mixture is stirred two hours at the boiling temperature of the solvent. The contents of the flask are washed with 100 ml of a 4% by weight aqueous sodium hydrogen carbonate solution to remove the catalyst, washed twice more with water, and distilled under vacuum (water jet vacuum) to remove the solvent.

The resulting adduct of perfluoroalkyl ethanol and epichlorohydrin (177 g; yield 97.6 percent by weight of theoretical) is a solid (wax-like) yellow product; its gross composition corresponds to the formula (mole ratio of "perfluorooctyl ethanol to epichlorohydrin = 1:1.2).

The adducts of epichlorohydrin to "perfluorooctyl ethanol" having other mole ratios can be prepared in a similar manner.

Example 6

Practically the same product is obtained by repeating Example 5a) with 4 drops boron trifluoride dietherate as catalyst instead of dibutyltin laurate.

Example 7

If 11.5 g diethyl succinate are used according to Example 5a) instead of 8.8 g dimethyl malonate and 60 g butyl acetate instead of 40 g diethylene glycol dimethylether, the yield is 197 g of a light 69.5% gelatinous mass having a fluorine content of 25.3%.

Example 8

If 9.5 g acetonylacetone are used according to Example 7 instead of 8.8 g dimethyl malonate, the yield is 195 g of a light 69.2% gelatinous mass having a fluorine content of 25.5%.

Example 9

(Reaction of Desmodur N 75 with 2 moles of the adduct of epichlorohydrin to 1 mole "perfluorooctyl ethanol and 1 mole ϵ -caprolactam)

96.5 g of the adduct of 2 moles epichlorohydrin to 1 mole "perfluorooctyl ethanol" (= 0.133 mole), 60 g butyl acetate, and 4 drops dibutyltin laurate are heated to 50° C and thereby dissolved in a 250 ml 4-neck flask having standard taper ground joints, a stirrer, dropping funnel, thermometer, and cooler. During ca. 15 minutes, 40.8 g Desmodur N 75 are added dropwise with stirring. The exothermic reaction raises the temperature to ca. 70° C. Now, 7.5 g ϵ -caprolactam (= 0.66 mole = 100% excess) are added all at once to avoid chain formation. The reaction mixture is stirred at 100° C until free isocyanate is no longer detected, which usually takes 2 to 3 hours.

The yield is 193 g of a light 68.9% solution, which, on cooling, solidifies to a stiff gelatinous mass. The fluorine content is 25.7%. The gelatinous mass is easily crumbled.

Example 10

If 5.6 g pyrrolidone are used in Example 9 instead of 7.5 g ϵ -caprolactam, the yield is 191 g of a very similar product having the same fluorine content of 26%.

Example 11

If 6.55 g N-methylpyrrolidone are used in Example 9 instead of 7.5 g ϵ -caprolactam, the yield is 178 g of a very similar product, also in the form of an easily crumbled gelatinous mass having a fluorine content of 27.9%.

The products according to Example 10 and 11, tested from acetone solution, show the same good values in the AATCC test, specifically,

at room temperature = 6

at 160° = 7.

Example 12

(Reaction of Desmodur N 75 with 2 moles of the adduct of 1.8 moles of epichlorohydrin to 1 mole "perfluoroalkyl ethanol" + 1 mole butanediol-1,4)

93.2 g of the adduct of 1.8 moles epichlorohydrin to 1 mole "perfluorooctyl ethanol" (= 0.133 mole), 60 g diethylene glycol dimethylether, and 4 drops dibutyltin laurate are heated to 50° C and thereby dissolved in a 230 ml 4-neck flask having standard taper ground joints, a stirrer, dropping funnel, thermometer, and cooler. During ca. 15 minutes, 40.8 g Desmodur N 75 are added dropwise with stirring. The exothermic reaction raises the temperature to 60 to 70° C. Now, 6 g butanediol-1,4 (= 0.66 mole = 100% excess) are added all at once to avoid chain formation. The reaction mixture is stirred at 100° C until free isocyanate is no longer detected, which usually takes 2 to 3 hours. The yield is 200 g of a light 70% solution, which, on cooling, solidifies to a stiff gelatinous mass. The fluorine content is 24.8%. The gelatinous mass is easily crumbled.

Example 13

If 7 g diethylene glycol are used in Example 12 instead of 6 g butanediol-1,4, a related product having similar properties is obtained.

Example 14

Under a nitrogen atmosphere, 27 g of the Example 10 reaction product containing butyl acetate and 3 g Tween 80 are dissolved in 10 g dibutyl adipate at 80° C. A solution of 3.75 g of an emulsifier of the formula



in the form of a technical mixture having a 50% fluorine content and 56 g water are added with strong ultrasonic irradiation, which is continued for 15 more minutes at 65-70° C. The temperature is held constant by cooling with an ice/water bath. Then the reaction is cooled rapidly to room temperature and adjusted to 100 grams with water, replacing possible vaporization losses by water. The fluorine content is 7%.

The resulting stable milky dispersion has a very good value of 6 in the AATCC test at 200° C.

Example 15

The invention's dispersion prepared according to Example 2 is diluted with water to a solids content of 2 to 4 percent by weight. A web of textile material to be treated is passed through the resulting bath and squeezed in a padding machine. Repeating this process promotes penetration of the substrate and increases the effectiveness of the product.

The textile substrate is dried in a drying unit at a temperature of 120° C and subsequently set in the same or another unit by a heat treatment at temperatures of 150 to 180° C for 3 minutes to 3 seconds.

Example 16

The dispersion prepared according to Example 2 is diluted with water to a 3% solids content and sprayed on a polyamide tufted carpet. The carpet is dried at 110° C and subsequently subjected to a heat treatment for 3 minutes at 150° C.

The oleophobic finish on the treated carpet is tested according to Method 3M/AATC 18-1966, the hydrophobic finish is tested according to Method AATC 22-1952, and the dry state soiling is tested according to the following procedure.

The carpet is placed in a cylindrical vessel 20 cm long, 10 cm in diameter, and having a cover for closure. Then, 200 g of steel balls, 3 mm in diameter, and 20 g of sieved vacuum cleaner dirt are added. The vessel is closed and rolled for 1 hour on a roll cradle. The sample is removed, vacuumed with a vacuum cleaner, and evaluated. The resulting grading is given in the following table as AE (initial result). The result obtained after shampooing with a commercial rug cleaner is given in the column "After Shampoo".

The values from the tests are given in the following Table I.

Table I

F Coating, % Relative to Pile	Oleophobic Finish (1)	Hydrophobic Finish (2)	Dry dirt	
			Initial (3)	After Shampoo (3)
0.05	110 + 5	90/100	4 - 5	5
0.1	120 + 6	100/110	5	5
0.2	130 + 6	110	5	5
Product coating, % relative to pile				
0.5	110 + 6	100	5	5
1	120 + 6	100/110	5	5
2	120 + 6	100/110	5	5

Best Possible Test Results

Oleophobic finish:	150 + 8
Hydrophobic finish	100
Dry dirt:	5

The grades 100/110 and 110 in the table for the hydrophobic finish indicate that the result obtained is better than the normal maximum grade 100.

The comparison results obtained with a cationically dispersed commercial product are shown in Table II.

Table II

F Coating, % Relative to Pile	Oleophobic Finish (1)	Hydrophobic Finish (2)	Dry dirt	
			Initial (3)	After Shampoo (3)
0.05	110 + 5	70/80	2 - 3	4 - 5
0.1	110 + 6	80	2 - 3	4 - 5
0.2	110 + 6	80	3	4 - 5
Product coating % relative to pile				
0.5	110 + 6	70	2 - 3	4 - 5
1	110 + 6	70	2 - 3	4 - 5
2	110 + 6	70/80	2 - 3	4 - 5

Example 17

Acetone solutions of the products of Examples 1, 5, 7, 8, 9, and 13 are coated on fabrics of polyamide-6 filaments. The solutions contain ca. 1.2 g product in 250 ml acetone and are coated by padding on the fabric. The bath uptake is ca. 30 to 40%.

The fabrics are air-dried once and cured 1 minute at 160° C. The oil-repellent values according to AATCC were tested directly after 3 hours of alkaline wash at the boil with 2 g/l Leomin® OR from Hoechst AG and 1 g/l trisodium phosphate. The fluorinated coating was measured after curing and after the alkaline wash at the boil. The values shown in Table III are obtained.

Table III

Product Ex. No.	AATCC Test Initial Result	AATCC Test After 3 Hours	F Coating After Cure, %	F Coating After Boil, %	F Retention %
1	6 - 7	6	0.056	0.042	75
5	6	5 - 6	0.056	0.040	73
7	6	5 - 6	0.060	0.043	72
8	6	5	0.060	0.039	65
9	6	5 - 6	0.060	0.044	73
13	6	5 - 6	0.060	0.044	73

Example 18

The product of Example 13 is coated on taffeta fabric of polyester and polyamide and a wool fabric analogous to the process described in Example 17. After drying and thermal treatment, the fluorinated coating on the fabric is 0.2%.

The treated fabrics are compared with untreated fabrics as follows. The oleophobic finish is tested according to the method BM/AATCC 18-1966, the hydrophobic finish is tested according to the method AATCC 22-1952, and the dry dirt soiling is tested according to the following procedure.

One g dirt mixture (Hoechster street dirt) is used on 20 g fabric. The dirt is poured into a large plastic bag, the swatches (not more than 20 samples) are added one after another (to avoid clumping) and the bag is inflated with compressed air. The bag is held closed by hand. The samples are shaken intensively with the dirt for 1.5 minutes. The dirty samples are withdrawn and each is lightly shaken to remove surface dirt. The samples are evaluated visually in comparison with dirty untreated fabrics.

The results obtained from the tests are given in Table IV.

Table IV

Fabric	Oleophobic Finish	Hydrophobic Finish	Dry Dirt	
			Treated	Untreated
PES taffeta	130 + 6	100	4 - 5	1 - 2
PA taffeta	130 + 6	100	4 - 5	1 - 2
Wool	120 + 5	100	4	1

The untreated fabric reached the "0" marks for oleophobic and hydrophobic finishes.

Best Possible Test Result

Oleophobic finish: 150 +
 Hydrophobic finish: 100
 Dry dirt: 5

Translation: Language Services
 Philip M. Levin, Sci-Tech Translation Service
 16 April 1998

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3607773 A1

②1 Aktenzeichen: P 36 07 773.9
②2 Anmeldetag: 8. 3. 86
④3 Offenlegungstag: 10. 9. 87

⑤1 Int. Cl. 4:
C 07 C 127/15
C 08 G 18/50
D 06 M 15/576
C 14 C 9/00

DE 3607773 A1

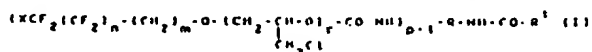
⑦1 Anmelder:
Cassella AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Hintermeier, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt, DE;
Müller, Manfred, 6460 Gelnhausen, DE;
Wehowsky, Frank, Dipl.-Chem. Dr., 8269 Burgkirchen, DE;
Kleber, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 6078 Neuisenburg, DE;
Wagener, Hans, Dipl.-Ing., 6238 Hofheim, DE

Bibliothek
Eur. Ind. Eigentum
30 SEP. 1987

⑤4 Fluoralkylliganden enthaltende Polyurethane, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Zubereitungen und ihre Verwendung

Fluoralkylliganden enthaltende Polyurethane der Formel I

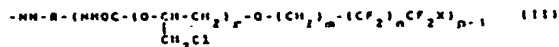


worin

X Wasserstoff oder Fluor,

R einen p-valenten organischen aliphatischen Rest

R¹ z. B. einen Rest der Formel II



n eine Zahl von 5 bis 13

m eine Zahl von 2 bis 6

p eine Zahl von 3 bis 5

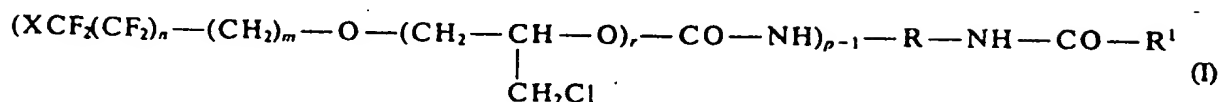
r eine Zahl von 0 bis 3

bedeuten, sind hervorragend zur Hydrophob- und Oleophob-Ausrüstung von Textilmaterialien und von Leder geeignet.

DE 3607773 A1

Patentansprüche

1. Fluoralkylliganden enthaltendes Polyurethan der Formel I

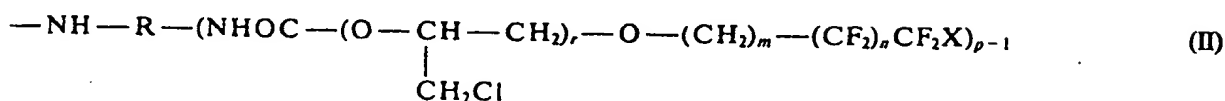


worin

X Wasserstoff oder Fluor,

R einen p-valenten organischen aliphatischen Rest

R' einen Rest der Formel II

oder einen $-O(CH_2)_4OH-$ oder $-O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH-$ Rest

oder den Rest einer CH-aciden oder NH-aciden Verbindung

n eine Zahl von 5 bis 13

m eine Zahl von 2 bis 6

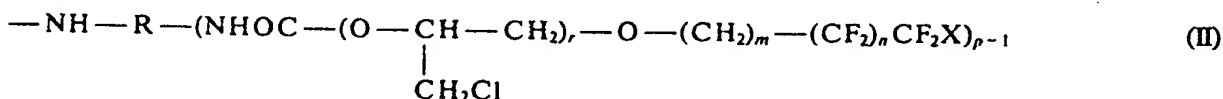
p eine Zahl von 3 bis 5

r eine Zahl von 0 bis 3

bedeuten.

2. Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n eine Zahl von 7 bis 11 und/oder m die Zahl 2 und/oder p die Zahl 3 und/oder X Fluor bedeutet.

3. Polyurethan nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R' einen Rest der Formel II



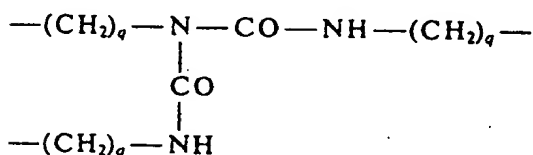
bedeutet.

4. Polyurethan nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß r eine Zahl von 1 bis 2 bedeutet.

5. Polyurethan nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß r die Zahl 0 bedeutet.

6. Polyurethan nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R' einen $HO-(CH_2)_4O-$ Rest oder einen $HO-(CH_2)_2O(CH_2)_2O-$ Rest bedeutet.

7. Fluoralkylliganden enthaltendes Polyurethan nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Rest der Formel III



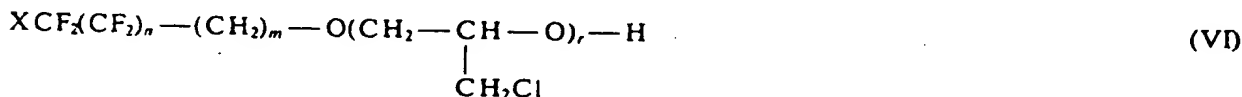
ist, worin q eine Zahl von 2 bis 10, insbesondere 2 bis 8, vorzugsweise 6, darstellt.

8. Polyurethan nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen Dispersion oder in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vorliegt.

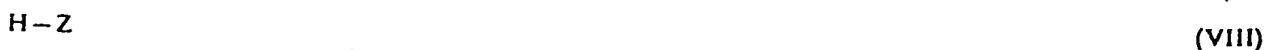
9. Verfahren zur Herstellung der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 angegebenen Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß p mol eines Polyisocyanats der Formel V



mit (p-1) mol einer Verbindung der Formel VI



wobei R, X, p, n, m und r die in den Ansprüchen 1 bis 7 angegebenen Bedeutungen besitzen, und gleichzeitig oder anschließend mit mindestens einem mol einer Verbindung der Formel VIII

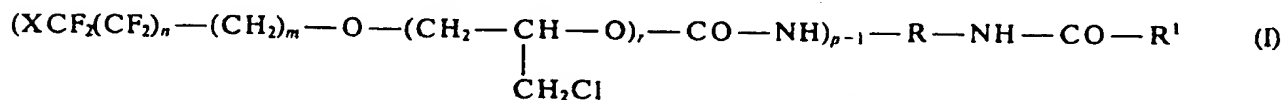


worin Z einen $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}-$ oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OH}-$ Rest oder den durch Entfernung des aciden Wasserstoffatoms entstandenen Rest einer CH-aciden oder NH-aciden Verbindung oder die $-\text{OH}$ Gruppe bedeutet, umgesetzt wird.

10. Verwendung der Polyurethane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Ausrüstung von Textilmaterialien, insbesondere solchen auf der Basis von Polyester oder Polyamid, und von Leder.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Fluoralkylliganden enthaltenes Polyurethan der Formel I

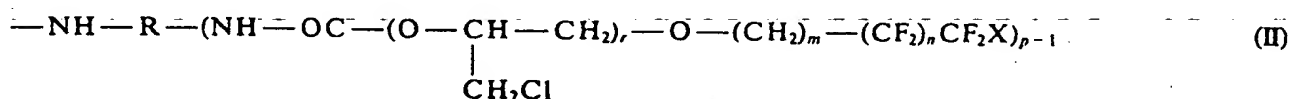


worin

X Wasserstoff oder Fluor,

R einen p-valenten organischen aliphatischen Rest

R¹ einen Rest der Formel II



oder einen $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}-$ oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}-$ Rest
oder den Rest einer CH-aciden oder NH-aciden Verbindung

n eine Zahl von 5 bis 13

m eine Zahl von 2 bis 6

p eine Zahl von 3 bis 5

r eine Zahl von 0 bis 3

bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch die Zubereitung der Polyurethane der Formel I in Form ihrer Lösungen in organischen Lösungsmitteln und in Form ihrer wäßrigen Dispersionen, sowie ihre Verwendung zur Ausrüstung von Textilmaterialien und von Leder.

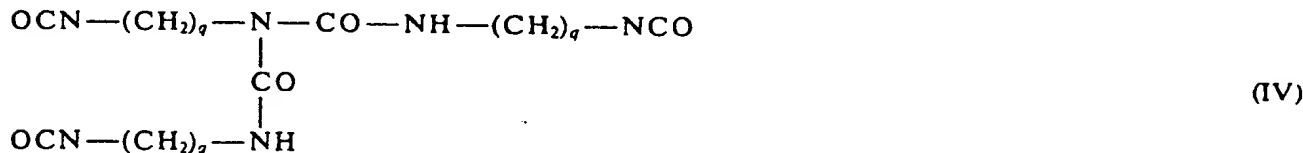
X ist vorzugsweise Fluor. R stellt einen organischen p-valenten Rest einer aliphatischen Verbindung dar, die p-Isocyanatgruppen im Molekül besitzt. Derartige Verbindungen sind bekannt.

Für r sind Zahlen 1 bis 2 bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist für r die Zahl 0.

Für p ist die Zahl 3 bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist für R ein Rest der Formel III



worin q eine Zahl von 2 bis 10, insbesondere 2 bis 8, vorzugsweise 6, darstellt. Der Rest der Formel III leitet sich von einer Verbindung der Formel IV



ab, wobei q die bereits angegebene Bedeutung besitzt. Verbindungen der Formel IV sind handelsüblich und werden aus Diisocyanaten durch Umsetzung mit einem Unterschluß an Wasser erhalten.

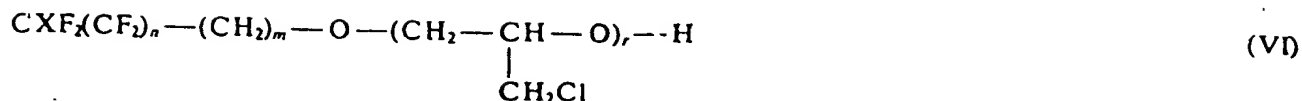
R¹ stellt z. B. den durch Entfernung eines Wasserstoffatoms entstandenen Rest einer CH-aciden oder NH-aciden Verbindung dar. Derartige CH-acide Verbindungen sind beispielsweise Verbindungen mit einer aktiven Methylengruppe, wie z. B. Malonester, Cyanessigester, Acetylaceton, Acetessigester, Bernsteinsäureester, N-Methylpyrrolidon etc. Geeignete NH-acide Verbindungen sind z. B. Lactame, wie z. B. ε-Caprolactam, und Pyrrolidon. Für R¹ ist ein Rest der Formel $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist für R¹ ein Rest der Formel II.

Für n ist eine Zahl von 7 bis 11 bevorzugt. Für m ist die Zahl 2 bevorzugt.

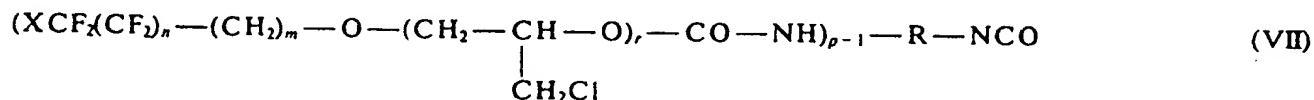
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden erhalten, wenn man p mol eines Polyisocyanats der Formel V



mit (p-1) mol einer Verbindung der Formel VI



worin R, X, p , n , m und r die bereits genannten Bedeutungen besitzen, umgesetzt, wobei sich ein Reaktionsprodukt der Formel VII



bildet, das dann gleichzeitig oder anschließend mit mindestens einem mol einer Verbindung der Formel VIII



worin Z einen $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}-$ oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}-$ Rest oder den durch Entfernung des aciden Wasserstoffatoms entstandenen Rest einer CH-aciden oder NH-aciden Verbindung oder die $-\text{OH}$ Gruppe bedeutet, umgesetzt wird. Wenn Z $-\text{OH}$ bedeutet, stellt die Verbindung VIII Wasser dar. Bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes VII mit Wasser werden unter CO_2 Abspaltung und Molekülverdoppelung die besonders bevorzugten Produkte der Formel I erhalten, wobei R^1 einen Rest der Formel II bedeutet.

Als Verbindungen der Formel V kommt vorzugsweise eine Verbindung der Formel IV zum Einsatz. Verbindungen der Formeln IV und V sind bekannt.

Bei den Verbindungen der Formel VI handelt es sich für $r = 0$ um bekannte Perfluoralkylalkanoole, die insbesondere auch in Form ihrer handelsüblichen Gemische eingesetzt werden können. Bei Verbindungen der Formel VI mit r ungleich 0 handelt es sich um Perfluoralkylalkanol-Epichlorhydrin-Addukte. Sofern derartige Perfluoralkylalkanol-Epichlorhydrin-Addukte nicht handelsüblich sind, können sie leicht durch Umsetzung eines Perfluoralkylalkanoles der Formel VI, worin $r = 0$ bedeutet, oder eines Gemisches derartiger Verbindungen mit Epichlorhydrin in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 50 bis 150°C , vorzugsweise 70 bis 90°C , hergestellt werden. Als Katalysator werden z. B. Bortrifluoriddiethyletherat und/oder Dibutylzinndilaurat verwendet. Die Menge an Katalysator beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf Perfluoralkylalkanol. Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Rühren und bei dem sich einstellenden Druck durchgeführt, wobei das flüssige Epichlorhydrin (Siedepunkt bei Normalbedingungen 116°C) zum vorgelegten Alkohol dazugegeben wird. Die Umsetzungsdauer liegt im Bereich von etwa 0,5 bis 7 Stunden. Es kann zweckmäßig sein, ein Lösungsmittel einzusetzen. Bevorzugte Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Pentafluormonochlorethan und Trifluordichlorethan; Ketone, wie Methylethylketon und Cyclohexanon; Ether, wie Diisopropylether und Tetrahydrofuran; Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon. Die Umsetzung läuft quantitativ ab. Im erhaltenen Reaktionsprodukt wird das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel abdestilliert, wobei auch gegebenenfalls vorhandene flüchtige Anteile, wie nicht umgesetztes Epichlorhydrin, entfernt werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen kann man die Destillation auch unter Vakuum (Wasserstrahlvakuum) durchführen. Der Katalysator, der bei der nachfolgenden Umsetzung mit dem Polysocyanat sowieso erforderlich ist, könnte mit Hilfe von alkalischen Mitteln, vorzugsweise mit Hilfe einer wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung oder einem Amin, wie Triethylamin, ausgewaschen bzw. neutralisiert werden.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel V mit den Verbindungen der Formel VI und die anschließende Umsetzung mit den Verbindungen der Formel VIII wird normalerweise in einem geeigneten Lösungsmittel bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 150°C , vorzugsweise 40 bis 100°C durchgeführt.

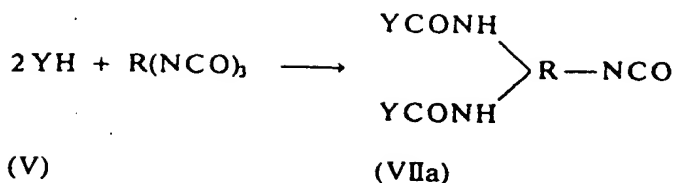
Geeignete Lösungsmittel sind z. B. entsprechend hochsiedende Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Hexylacetat, Benzylacetat, Propylbutyrat, Adipinsäuredibutylester; entsprechend hochsiedende Ether, wie Dibutylether oder Diethylen glykoldimethylether, ferner entsprechend hochsiedende Ketone, wie z. B. Methylbutylketon, Ethylbutylketon, Ethylamylketon, Diisobutylketon.

Die Umsetzung zwischen den Verbindungen V und VI wird normalerweise in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, wie z. B. Dibutylzinndilaurat und/oder Bortrifluoriddiethyletherat durchgeführt und ist normalerweise nach 0,5 bis 4 Stunden, vorzugsweise 1 bis 2 1/2 Stunden, beendet. Vor der anschließenden Umsetzung mit der Verbindung der Formel H-Z kann die Temperatur des Reaktionsansatzes gegebenenfalls erniedrigt werden, z. B. auf 50 bis 70°C . Eine derartige Erniedrigung der Temperatur empfiehlt sich besonders bei einem Zusatz von Wasser. Wasser wird in der Regel vorsichtig zudosiert, während 1,4-Butandiol, Diethylen glykol oder CH-acide oder NH-acide Verbindungen auch schneller, gegebenenfalls auf einmal, zugegeben werden können. Es ist auch möglich, die CH-acide oder NH-acide Verbindung von Anfang an, zusammen mit der Verbindung der Formel VI, zweckmäßigerweise in einem geeigneten Lösungsmittel vorzulegen und zu diesem Gemisch die Verbindung der Formel V zuzugeben.

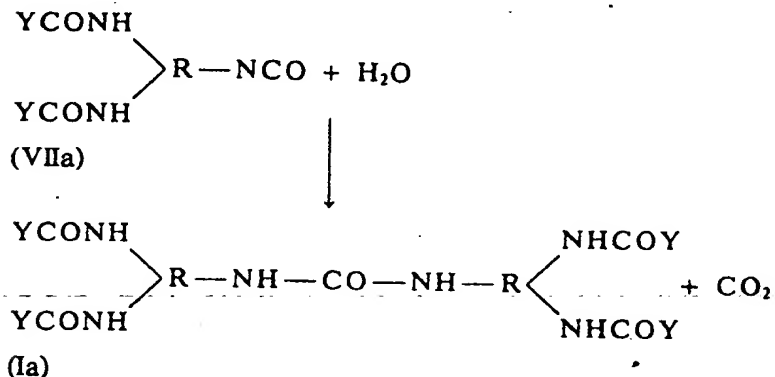
Bedeutet z. B. p vorzugsweise 3 und die Verbindung der Formel VIII Wasser und schreibt man aus Vereinfachungsgründen für die Verbindung der Formel VI die Formel VIa



dann können die bei der Umsetzung der Verbindungen V, VI und VIII ablaufenden Reaktionen schematisch wie folgt angegeben werden: Zunächst bildet sich aus 2 mol YH und 1 mol der Verbindung V das Zwischenprodukt VIIa



das in ausgeschriebener Schreibweise der Verbindung der Formel VII entspricht. 2 mol dieses Zwischenprodukts setzen sich mit 1 mol Wasser zu einer Verbindung der Formel Ia



unter Abspaltung von CO_2 um. Die Verbindung der Formel Ia entspricht in ausgeschriebener Schreibweise der Verbindung der Formel I mit R^1 einem Rest Formel II.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind hervorragend zur Textilausrüstung geeignet und bewirken dabei insbesondere oleophobierende, hydrophobierende, schmutzabweisende und leitfähigkeitsverbessernde Effekte. Sie können zur Textilausrüstung in Form ihrer Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder in Form ihrer wäßrigen Dispersionen eingesetzt werden. Besonders stabile wäßrige Dispersionen werden mit erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I erhalten, wenn R^1 für einen $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}-$ oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}-$ Rest oder vorzugsweise einen Rest der Formel II steht.

Perfluoralkylliganden enthaltende Urethane sind zur oleophobierenden und hydrophobierenden Ausrüstung bereits bekannt, vgl. z. B. DE-A 14 68 295, DE-A-17 94 356, DE-A-33 19 368, FP-A-13 16 488, US-A-33 98 182, 34 84 281, 38 96 251. Diese Verbindungen zeigen jedoch bei der Anwendung eine ungenügende Haftung auf dem Substrat und erfordern hohe Anwendungsmengen.

Aus der EP-A2-01 03 752 sind Mittel für die schmutzabweisende Ausrüstung bekannt, deren Wirksubstanzen dadurch hergestellt werden, daß eine Mischung polyfunktioneller Isocyanatverbindungen mit mindestens 3 Isocyanatresten und einer $-\text{NHCO}-$ Gruppe mit einem Perfluoralkylgruppen enthaltenden Alkohol, Thioalkohol oder Amin umgesetzt und die Mischung anschließend nötigenfalls mit einem anderen Alkohol, Thioalkohol oder Amin umgesetzt wird. Die Haftung dieser Produkte auf der Faser ist jedoch noch nicht optimal.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte erfolgt aus ihren Lösungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln oder vorzugsweise aus ihren wäßrigen Dispersionen, die aber ebenfalls (bevorzugt) Lösungsmittel enthalten können. Geeignete organische Lösungsmittel sind z. B. Alkohole, wie z. B. Isopropanol; Ketone, wie z. B. Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Diethylketon; Ester, wie z. B. Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat oder Mischungen aus zwei oder mehreren organischen Lösungsmitteln. Der Wirkstoffgehalt der organischen Lösung kann in weiten Grenzen schwanken und beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.%. Die organische Lösung kann auch zwei oder mehr Wirkstoffe der Formel I und gegebenenfalls noch andere Ausrüstungs- oder Hilfsmittel enthalten.

Zur Herstellung der wäßrigen Dispersion werden die Wirkstoffe, zusammen mit kationischen Dispergier- und/oder Emulgiermitteln und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln und Lösungsmitteln in Wasser, unter Zufuhr einer verhältnismäßig großen Energiemenge, dispergiert. Dabei werden die Wirkstoffe zumindest in einem Teil der zur Anwendung kommenden Menge des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches vorgelegt und die Dispergierung zweckmäßigerweise in zwei Teilschritte aufgeteilt, wobei zuerst eine Vordispergierung und anschließend eine Feindispergierung vorgenommen. Auch die Vordispergierung wird zweckmäßigerweise durch Anwendung hoher Scherkräfte, beispielsweise durch die Verwendung eines schnell laufenden Rührers, wie z. B. bei einer Dispergiermaschine vom Typ Ultraturrax, genommen, und die dabei erhaltene Vordispersion wird anschließend z. B. einer Ultraschallbehandlung oder einer Behandlung in einem Hochdruckhomogenisator unterzogen. Nach der Beendigung dieser Behandlung liegt die Teilchengröße in der Dispersion zu über 80%, vorzugsweise zu über 95%, bei oder unter 1 μm .

In der Regel enthält die fertige Dispersion 5 bis 25 Gew.% Wirkstoff der Formel I, 2 bis 15 Gew.% Dispergier- und/oder Emulgiermittel, 5 bis 30 Gew.% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Selbstverständlich können anstelle eines Wirkstoffes der Formel I auch ein Gemisch von Wirkstoffen der Formel I, und anstelle eines Dispergier- und/oder Emulgiermittels kann auch ein Gemisch derartiger Mittel bei der Dispergierung zur Anwendung kommen.

Als Lösungsmittelzusatz für die Dispergierung werden gewöhnlich Gemische aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Lösungsmitteln verwendet, wobei die ersteren meist überwiegen. Geeignete wasserlösliche Lösungsmittel, sind z. B. Mono- oder Di-Alkohole, niedere Ketone, Polyglykolester und Polyglykolether oder

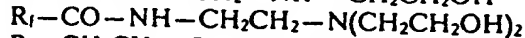
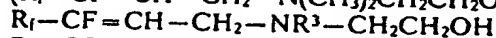
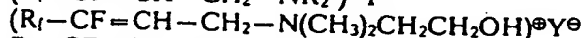
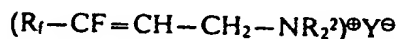
Gemische derartiger Lösungsmittel. Vorteilhafterweise enthält die Lösungsmittelkomponente mindestens ein hochsiedendes, wasserlösliches Lösungsmittel, d. h. ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt über ca. 150°C liegt. Geeignete wasserunlösliche Lösungsmittel sind z. B. Ester, Ether und/oder höhere Ketone. Niedersiedende Lösungsmittelanteile können gegebenenfalls zu einem späteren Zeitpunkt wieder entfernt, z. B. abdestilliert werden.

Als geeignete wasserlösliche, hochsiedende Lösungsmittel kommen insbesondere die (C₁–C₄) Monoalkyl- und Dialkylether des Diethylenglykols und/oder Dipropylenglykols in Betracht. Günstig für die Stabilität der Dispersion ist ferner ein Zusatz von Isopropanol, Glykol oder Glycerin, einzeln oder im Gemisch, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Endeinstellung. Als geeignete wasserunlösliche Lösungsmittel kommen vor allem Butylester in Frage, insbesondere Butylacetat.

Besonders günstige Effekte auf Teppichen, insbesondere im Hinblick auf die schmutzabweisende Wirkung, werden auch erhalten, wenn die erfindungsgemäße wäßrige Dispersion zusätzlich mindestens ein kationisch dispergiertes, gegebenenfalls auch fluorhaltiges (Meth)Acrylsäureesterpolymerisat oder -copolymerisat in Mengen von 5 bis 25 Gew.% enthält, wobei diese Menge so gewählt ist, daß die Menge des (Meth)Acrylsäureesterpolymerisats oder -copolymerisats zusammen mit der Wirkstoffmenge 15 bis 30 Gew.% beträgt. Derartige (Meth)Acrylsäureesterpolymerisate bzw. -copolymerisate werden zweckmäßigerweise in Form einer getrennt hergestellten wäßrigen kationischen Dispersion den erfindungsgemäßen Dispersionen zugesetzt.

Die (Meth)Acrylsäureesterpolymerisate bzw. -copolymerisate enthalten normalerweise Bausteine von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C₁- bis C₁₈-Alkoholen und können z. B. in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Methacrylestercopolymerisate sind bevorzugt, insbesondere dann, wenn das zu ihrer Herstellung benutzte Monomergemisch mindestens 80 Gew.% Ester von C₁- bis C₄-Alkoholen enthält. Bevorzugt sind Copolymerisate aus Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureisobutylester, insbesondere dann, wenn in dem Copolymerisat der Methylesteranteil überwiegt. Besonders bevorzugt ist ein Copolymerisat, hergestellt aus Methacrylsäuremethylester und Isobutylester im Gewichtsverhältnis 3 : 1. Die Herstellung dieses Copolymerisats und seine Dispergierung ist in Beispiel 3 beschrieben. Andere (Meth)Acrylsäureesterpolymerisate bzw. -copolymerisate können analog hergestellt und dispergiert werden.

Geeignete kationische Dispergier- und/oder Emulgiermittel für die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen bzw. für die Dispergierung des (Meth)Acrylsäureesterpolymerisats sind z. B. handelsübliche technische Produkte der Formeln IX bis XIII.



wobei

R₁ einen Perfluoralkylrest mit 4 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen,

R₂ = –CH₃, –C₂H₅, C₃H₇ oder –C₄H₉,

Y = SO₄CH₃, Cl

R₃ = –H oder CH₃

bedeuten. Derartige kationische Dispergier- und/oder Emulgiermittel können auch in Kombination mit nichtionischen Dispergier- und/oder Emulgiermitteln zur Anwendung kommen. Für eine derartige Kombination geeignete nichtionische Produkte sind z. B. Polyoxyethylenderivate von Sorbitanhydriden, die teilweise mit Fettsäure verestert sind, wie z. B. Polyoxyethylensorbitanmonooleat, ferner Polyoxyethylenderivate von Fettalkoholen oder von Fluoralkoholen. Geeignete Polyoxyethylenderivate von Fluoralkoholen besitzen die Formel



wobei s eine Zahl von 4 bis 16, vorzugsweise 5 bis 13 ist und R₁ die bereits angegebene Bedeutung besitzt. Auch derartige nichtionische Produkte sind handelsüblich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel I, bei denen R¹ einen –O(CH₂)₄OH– oder –O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH–Rest oder insbesondere einen Rest der Formel II bedeutet, lassen sich in besonders stabile Dispersionen überführen.

Die Wirkstoffe der Formel I sind in Form ihrer Lösungen in organischen Lösungsmitteln und vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen Dispersionen zur Ausrüstung von Textilien aus natürlichen oder synthetischen Fasern, insbesondere aus Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril und Wolle oder Gemischen dieser Faserarten, sowie für Leder geeignet. Das Textilmaterial kann in beliebiger Form vorliegen, so z. B. als Faden, Faser, Garn, Flocke, als Gewebe, Gestrick, Gewirk oder Vlies, insbesondere jedoch als Teppich. Die Wirkstoffe der Formel I können sowohl allein für die Ausrüstung eingesetzt werden, wie auch in Kombination mit anderen Ausrüstungsmitteln, wie Textilharzen auf der Basis Glyoxal oder deren Derivaten, Weichmachern, PVA und EVA oder ähnlichen Dispersionen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen erfüllen alle Forderungen der Praxis und zeigen insbesondere eine hervorragende Langzeitstabilität bei Temperaturen von –20 bis +40°C. Sie gefrieren zwar bei Minustemperaturen, die Dispersion bleibt aber nach dem Auftauen erhalten, im Gegensatz zu den bisher bekannten Dispersionen. Die erfindungsgemäßen wäßrigen kationischen Dispersionen zeigen bei der Textilausrüstung einen hervorragenden oleophobierenden, hydrophobierenden, schmutzabweisenden und leitfähigkeitsverbessernden Effekt. Die Haftung der Wirkstoffe auf dem Substrat ist auch bei Wasch- oder Reinigungsvorgängen

gut.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in Form ihrer Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen Dispersionen auf das Textilmaterial oder Leder aufgebracht werden. Dabei können die Lösungen bzw. Dispersionen in der Form verwendet werden, in der sie bei der Herstellung anfallen. Normalerweise wird man sie jedoch zur Anwendung mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 1,5 bis 5 Gew.%, verdünnen. Die Aufbringung auf das zu behandelnde Textilmaterial kann in jeder geeigneten Weise erfolgen, so z. B. durch Sprühen, Pflatschen, Foulardieren etc. Eine Wiederholung des Prozesses kann die Durchdringung des Substrats fördern und die Effektivität des Wirkstoffs erhöhen. Die Auftragsmenge wird so gewählt, daß auf dem Material normalerweise 0,01 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.%, Fluor vorhanden sind. Dies entspricht etwa einer Menge von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.% Feststoffgehalt. Nach dem Aufbringen auf das zu behandelnde Material erfolgt eine Trocknung bei Temperaturen bis ca. 120°C, z. B. bei 100 bis 120°C, und anschließend wird eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 130 bis 200°C je nach Art des Substrats, vorzugsweise 140 bis 180°C, durchgeführt, die normalerweise etwa 4 min bis etwa 30 sec dauert. Die Trocknung und die Wärmebehandlung können in verschiedenen Vorrichtungen oder in der gleichen Vorrichtung durchgeführt werden.

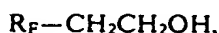
Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte wird das zu behandelnde Substrat in allen Fällen mit dem gleichen symmetrischen Polyurethanharnstoff der Formel I belegt, wobei R¹ einen Rest der Formel II bedeutet. Dieser symmetrische Polyurethanharnstoff kommt entweder direkt in Form der besonders bevorzugten Verbindungen zur Anwendung, oder er bildet sich bei der Behandlung des Substrats mit den anderen erfindungsgemäßen Verbindungen. Bei Anwendung erfindungsgemäßer Verbindungen der Formel I, bei denen R¹ einen Rest einer CH-aciden oder NH-aciden Verbindung bedeutet, wird bei der thermischen Nachbehandlung die CH-acide oder NH-acide Verbindung unter Rückbildung der Isocyanatgruppe abgespalten. Die Verbindung mit der rückgebildeten Isocyanatgruppe reagiert dann sofort mit vorhandenem Wasser unter CO₂-Abspaltung und Molekülverdoppelung und bildet dabei eine Verbindung der Formel I, bei der R¹ einen Rest der Formel II bedeutet. Überraschenderweise gehen auch Verbindungen der Formel I, bei denen R¹ einen —O(CH₂)₄OH oder —O(CH₂)₂O(CH₂) OH-Rest bedeutet, bei der thermischen Nachbehandlung des behandelten Substrats in Verbindungen der Formel I über, bei denen R¹ einen Rest der Formel II bedeutet. Hierbei werden zunächst in dem sauren Milieu aus Verbindungen der Formel I mit R¹ = —O(CH₂)₂OH, Tetrahydrofuran und Wasser und aus Verbindungen der Formel I, mit R¹ = —O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH, Dioxan unter Wasser abgespalten, wodurch ein Isocyanat der Formel VII rückgebildet wird. Dieses Isocyanat der Formel VII reagiert dann mit dem in dem feuchten Milieu vorhandenen Wasser auf die bereits genannte Weise unter CO₂-Abspaltung und Molekülverdoppelung zu einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I, wobei R¹ einen Rest der Formel II bedeutet.

Es hat den Anschein, als ob die in der Dispersion vorzugsweise enthaltenen, hochsiedenden organischen Lösungsmittel auch eine wichtige Bedeutung bei der Fixierung des Wirkstoffs der Formel I auf der Faser im Sinne eines Art Carrier-Effekts besitzen.

In den nachfolgenden Beispielen sind Temperaturen in Grad Celsius angegeben, und Prozentangaben bedeuten, sofern nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprocente. In den Beispielen bedeuten ferner:

1. Desmodur® N 75 = ein technisches Gemisch von "Biuret-Triisocyanat" der Formel IV, worin q = 6 bedeutet, ca 75%ig in Ethylglykolacetat/Xylol (1 : 1), der Fa. BAYER AG.

2. "Perfluorooctylethanol" = ein technisches Gemisch verschiedener Perfluoralkylethanoole der Formel



wobei der Rest R_F zu 50 bis 55% aus C₈F₁₇-Resten, zu 25 bis 30% aus C₁₀F₂₁-Resten und zu 10 bis 15% aus C₁₂F₂₅-Resten oder Perfluoralkyl-Resten mit mehr als 12 C-Atomen besteht und die Differenz zu 100% aus C₆F₁₃-Resten besteht. Das durchschnittliche Molekulargewicht beträgt 534.

3. Tween® 80 = Polyoxyethylensorbitanmonooleat mit insgesamt ca. 80 Oxyethylengruppen. (Das Warenzeichen ist für die ICI Americas Inc. eingetragen.)

Beispiel 1:

(Umsetzungsprodukt von 2 mol Desmodur N 75 mit 4 mol "Perfluorooctylethanol" und 1 mol Wasser.)

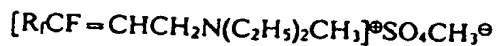
In einem 2-l-Schliff-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Kühler werden 355 g "Perfluorooctylethanol" (= 0,66 mol) mit 150 g Diethylenglykoldimethylether bei 50°C gelöst. Dann setzt man 0,5 ml Dibutylzinndilaurat als Katalysator zu und läßt im Laufe einer halben Stunde 204 g Desmodur N 75 (= 0,33 mol) unter Rühren zutropfen. Die Temperatur im Kolben steigt durch die exotherme Reaktion bis etwa 70°C an. Es wird noch 2 Stunden auf 100°C geheizt, dann läßt man die Lösung auf 60°C abkühlen und läßt anschließend unter gutem Rühren 18 g Wasser (= 1 mol = 500% Überschuß) eintropfen. Unter mäßiger Gas-Entwicklung entweicht das bei der Harnstoffbildung entstehende Kohlendioxid. Man läßt noch so lange (ca 1 bis 2 Stunden) bei 100°C nachrühren, bis praktisch alles Isocyanat verbraucht ist.

Ausbeute = 722 g einer hellen, 79%igen Lösung vom F-Gehalt = 35%, die beim Erkalten gallertig erstarrt.

Beispiel 2:

(Herstellung einer wäßrigen Dispersion des Produktes von Beispiel 1.)

In einem 2 Literstutzen werden 56,25 g einer 40%igen Lösung eines Emulgators der Formel



in Form eines technischen Gemisches mit einem F-Gehalt von 50% in 787 g Wasser gelöst. Dann läßt man unter der starken Scherwirkung einer Dispergiermaschine vom Typ Ultraturrax im Laufe von ca 10 min eine 80°C warme Lösung von 300 g des 79%igen Produktes nach Beispiel 1 und 45 g Tween 80 in 300 g Butylacetat zulaufen, wobei die Temperatur im Stutzen auf ca. 45° ansteigt. Bei dieser Temperatur wird noch 10 min weiterdispergiert. Die hierbei entstehende Rohdispersion ist noch nicht lagerbeständig. Die Rohdispersion wird deshalb einer abschließenden Feinbehandlung unterworfen, und zwar zweckmäßig durch eine Ultraschallbehandlung. Es wird so lange dispergiert, bis der durchschnittliche Verteilungsgrad der Teilchen einen mittleren Durchmesser von 1 µm unterschritten hat.

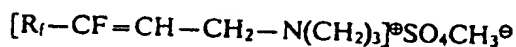
Man erhält 1500 g einer stabilen, 14,3%igen, weißlichen Dispersion mit einem F-Gehalt = 7% und einem Feststoffgehalt von 20,2%.

Beispiel 3:

(Herstellung eines Methacrylsäureester-Copolymerisats.)

In einem mit Rührer und Bodenauslauf versehenen 250 ml-Vorratsgefäß werden 75 g Methacrylsäuremethylester und 25 g Methacrylsäure-isobutylester vorgelegt und zu einer homogenen Lösung verrührt, worauf der Rührer abgestellt wird.

In einem 500 ml-Polymerisationskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler, Tropftrichter und Zulaufmöglichkeit aus dem Vorratsgefäß werden 130 g Wasser, 6 g eines Emulgators der Formel



und 22 ml der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß vorgelegt. Unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstroms in die Lösung wird der Polymerisationskolben mittels eines elektrisch beheizten Wasserbads auf 50°C angeheizt (55°C Bad). Nach Erreichen dieser Temperatur werden 0,2 g Kaliumpersulfat in einer Portion zugegeben. Die Polymerisationsreaktion setzt unmittelbar ein, was an einem Temperaturanstieg bis auf ca 57°C sowie einer Farbänderung (bläulich fluoreszierend) festzustellen ist. Beim Überschreiten der Innentemperatur von 56°C wird mit dem Zutropfen der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß sowie einer gesondert hergestellten Katalysatorlösung, bestehend aus 0,2 g Natriumpyrosulfat ($Na_2S_2O_5$) und 10 g Wasser, begonnen. Gleichzeitig kann das Einleiten von Stickstoff abgebrochen werden. Die Monomerenlösung soll nach ca. 1 h, die Katalysatorlösung etwas später zudosiert sein.

Während dieser gesamten Zutropfphase liegt die Reaktionstemperatur bei 55 bis 60°C bei unveränderter Badtemperatur von 55°C. Nach beendetem Zutropfen wird die Polymeremulsion auf 60 bis 62°C (65°C Badtemperatur) angeheizt und 1 h unter diesen Bedingungen nachgerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen PE-Siebbeutel (105 µm) filtriert. Es werden 270,4 g einer ca. 40%igen weißlichen, opaken Dispersion erhalten.

Beispiel 4

Wenn man 100 g Dispersion nach Beispiel 2 mit 20 g Methacrylesterpolymerisat nach Beispiel 3 vermischt, so erhält man 120 g eines stabilen Dispersionsgemisches, das sich ganz besonders zur oleophoben und schmutzabweisenden Ausrüstung von Teppichen aus Polyamid oder Polyester eignet. F-Gehalt = 5,83%.

Beispiel 5:

(Umsetzung von Desmodur N 75 mit 2 mol des Adduktes von 1,2 mol Epichlorhydrin an 1 mol "Perfluorooctylethanol" + 1 mol Malonsäuredimethylester)

a) In einem 250 ml-Schliff-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Kühler werden 83,4 g des Adduktes von 1,2 mol Epichlorhydrin an 1 mol "Perfluorooctylethanol" (= 0,133 mol), 40 g Diethylenglykoldimethylether und 8,8 g Malonsäuredimethylester (= 0,066 mol) und 4 Tropfen Dibutylzinnlaurat auf 50°C erwärmt und dabei gelöst. Unter Rühren tropft man dann im Laufe von ca. 15 min 40,8 g Desmodur N 75 zu, wobei die Temperatur durch die exotherme Reaktion auf 50 bis 70°C ansteigt. Dann wird noch 3 Stunden bei 90 bis 100°C nachgerührt. Man erhält als Ausbeute 173 g einer hellen 76,5%igen Lösung, die beim Erkalten zu einer steifen Gallerte erstarrt. Der Fluorgehalt dieser Gallerte beträgt 28,7%. Die Gallerte läßt sich leicht zerbröckeln.

b) Das als Ausgangsprodukt erforderliche Addukt von 1,2 mol Epichlorhydrin an 1 mol "Perfluorooctylethanol" kann wie folgt hergestellt werden:

In einem 250 ml-Kolben, Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Heizbad wurden 150 g (0,278 mol) "Perfluorooctylethanol", 45 ml 1,2,2-Trifluoräthylchloroethan als Lösungsmittel und 1,5 g Bortrifluorid-diethyletherat als Katalysator vorgelegt. Zu dieser Lösung werden bei 50°C (unter Kühlung) 30,9 g (0,334 mol) Epichlorhydrin zugetropft, worauf 2 h lang bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels nachgerührt wird. Nun wird der Kolbeninhalt zur Entfernung des Katalysators mit 100 ml einer 4 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, anschließend zweimal mit Wasser nachgewaschen und zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum (Wasserstrahlvakuum) destilliert.

Das erhaltene Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt (177 g; Ausbeute 97,6 Gew.% der Theorie) ist ein festes (wachsartiges), gelb gefärbtes Produkt; seine Bruttozusammensetzung entspricht der Formel (Molverhältnis von "Perfluorooctylethanol" zu Epichlorhydrin = 1 : 1,2).

In analoger Weise werden auch die Addukte von Epichlorhydrin an "Perfluorooctylethanol" mit anderen Molverhältnissen hergestellt.

Beispiel 6:

Bei einer Wiederholung des Beispiels 5 a) erhält man mit 4 Tropfen Bortrifluorid-diethyletherat als Katalysator, anstelle von Dibutylzinnlaurat, praktisch das gleiche Produkt.

Beispiel 7:

Verwendet man anstelle von 8,8 g Malonsäuredimethylester 11,5 g Bernsteinsäurediethylester und anstelle von 40 g Diethylenglykoldimethylether 60 g Butylacetat, arbeitet sonst genau nach Beispiel 5 a); so erhält man als Ausbeute 197 g einer hellen, 69,5%igen Gallerte mit einem F-Gehalt von 25,3%.

Beispiel 8:

Verwendet man anstelle von 8,8 g Malonsäuredimethylester 9,5 g Acetonylaceton und arbeitet sonst genau nach Beispiel 7, so erhält man als Ausbeute 195 g einer hellen, 69,2%igen Gallerte mit einem Fluorgehalt von 25,5%.

Beispiel 9:

(Umsetzung von Desmodur N 75 mit 2 mol des Adduktes von 2 mol Epichlorhydrin an 1 mol "Perfluorooctylethanol" und 1 mol ϵ -Caprolactam.)

In einem 250 ml-Schliff-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Kühler werden 96,5 g des Adduktes von 2 mol Epichlorhydrin an 1 mol "Perfluorooctylethanol" (= 0,133 mol), 60 g Butylacetat und 4 Tropfen Dibutylzinnlaurat auf 50°C erwärmt und dabei gelöst. Unter Rühren tropft man dann im Laufe von ca. 15 min 40,8 g Desmodur N 75 zu, wobei die Temperatur durch die exotherme Reaktion auf ca. 70°C ansteigt. Nun werden 7,5 g ϵ -Caprolactam (= 0,66 mol = 100% Überschuß) auf einmal zugesetzt, um Kettenbildung zu vermeiden, und es wird so lange bei 100°C nachgerührt, bis kein freies Isocyanat mehr nachzuweisen ist, was gewöhnlich 2 bis 3 Stunden dauert.

Man erhält als Ausbeute 193 g einer hellen 68,9%igen Lösung, die beim Erkalten zu einer steifen Gallerte erstarrt. Der Fluorgehalt beträgt 25,7%. Die Gallerte läßt sich leicht zerbröckeln.

Beispiel 10:

Verwendet man in Beispiel 9 anstelle von 7,5 g ϵ -Caprolactam 5,6 g Pyrrolidon, so erhält man 191 g Ausbeute an recht ähnlichem Produkt mit dem gleichen F-Gehalt von 26%.

Beispiel 11:

Verwendet man in Beispiel 9 anstelle von 7,5 g ϵ -Caprolactam 6,55 g N-Methyl-pyrrolidon, so erhält man 178 g Ausbeute eines recht ähnlichen Produktes, gleichfalls in Form einer leicht zu zerbröckelnden Gallerte mit einem F-Gehalt von 27,9%.

Aus acetonischer Lösung geprüft, zeigen die Produkte nach Beispiel 10 und 11 im AATCC-Test die gleichen guten Werte, nämlich
bei Raumtemperatur = 6
bei 160° = 7.

Beispiel 12:

(Umsetzung von Desmodur N 75 mit 2 mol des Adduktes von 1,8 mol Epichlorhydrin an 1 mol "Perfluorooctylethanol" + 1 mol Butandiol-1,4)

In einem 230 ml-Schliff-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Kühler werden 93,2 g des Adduktes von 1,8 mol Epichlorhydrin an 1 mol "Perfluorooctylethanol" (= 0,133 mol), 60 g Diethylenglykoldimethylether, 4 Tropfen Dibutylzinnlaurat auf 50°C erwärmt und dabei gelöst. Unter Rühren tropft man dann im

Laufe von ca. 15 min 40,8 g Desmodur N 75 zu, wobei die Temperatur durch die exotherme Reaktion auf 60 bis 70°C ansteigt. Nun werden 6 g Butandiol-1,4 (= 0,66 mol = 100% Überschuß) auf einmal zugesetzt, um Kettenbildung zu vermeiden, und es wird solange bei 100°C nachgerührt, bis kein freies Isocyanat mehr nachzuweisen ist, was gewöhnlich 2 bis 3 Stunden dauert. Man erhält als Ausbeute 200 g einer hellen, 70%igen Lösung, die beim Erkalten zu einer steifen Gallerte erstarrt. Der Fluorgehalt beträgt 24,8%. Die Gallerte läßt sich leicht zerbröckeln.

Beispiel 13:

Verwendet man in Beispiel 12 anstelle von 6 g Butandiol-1,4 7 g Diethylenglykol, so erhält man ein verwandtes Produkt mit ähnlichen Eigenschaften.

Beispiel 14:

Unter Stickstoff werden 27 g butylacetathaltiges Umsetzungsprodukt nach Beispiel 10 und 3 g Tween 80 in 10 g Adipinsäuredibutylester bei 80°C gelöst. Unter starker Ultraschalleinwirkung läßt man dann eine Lösung von 3,75 g eines Emulgators der Formel



in Form eines technischen Gemisches mit einem F-Gehalt von 50% und 56 g Wasser einlaufen und beschallt dann noch weitere 15 min bei 65–70°C, wobei man die Temperatur durch Außenkühlung mit Eis/Wasser konstant hält. Anschließend wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 100 g mit Wasser eingestellt, wobei eventuelle Verdampfungsverluste durch Wasser ersetzt werden. Fluorgehalt = 7%.

Die erhaltene stabile, milchige Dispersion zeigt im AATCC-Test bei 200°C den sehr guten Wert 6.

Beispiel 15:

Die gemäß Beispiel 2 hergestellte erfindungsgemäße Dispersion wird mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 2 bis 4 Gew.% verdünnt. Durch die so erhaltene Flotte wird zu behandelndes, bahnenförmiges Textilgut hindurchgeführt und auf einem Foulard abgequetscht. Eine Wiederholung dieses Prozesses fördert die Durchdringung des Substrats und erhöht die Effektivität des erfindungsgemäßen Produkts.

Das textile Substrat wird in einem Trockenaggregat bei Temperaturen bis 120°C getrocknet und anschließend im gleichen oder einem anderen Aggregat durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 150 bis 180°C 3 min bis 3 sec lang fixiert.

Beispiel 16:

Die nach Beispiel 2 hergestellte Dispersion wird mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 3% verdünnt und auf einen PA-Tufted Teppich aufgesprüht. Der Teppich wird dann bei 110°C getrocknet und anschließend einer 3 min langen Wärmebehandlung bei 150°C unterzogen.

An dem behandelten Teppich werden die Oleophobierung nach der Methode 3M/AATCC 18-1966, die Hydrophobierung nach der Methode AATCC 22-1952 und die Trockenanschmutzung nach folgender Vorschrift geprüft:

In einem zylindrischen, mit einem Deckel verschließbaren Gefäß von 20 cm Länge und einem Durchmesser von 10 cm wird die Teppichprobe ausgelegt. Dann werden 200 g Stahlkugeln von 3 mm Durchmesser und 20 g gesiebter Staubsaugerschmutz hinzugegeben, das Gefäß verschlossen und 1 h auf einem Rollgestell gerollt. Dann wird die Probe entnommen, mit einem Staubsauger abgesaugt und beurteilt. Die dabei erhaltene Benotung ist zu den Tabellen unter AE (= Anfangsergebnis) angegeben. Das nach erfolgter Shampooonierung mit einem handelsüblichen Teppichreinigungsmittel erzielte Ergebnis ist in den Tabellen in der Spalte "Nach Shampooonierung" angegeben.

Bei den Ausprüfungen werden die in der nachfolgenden Tabelle I angegebenen Werte erhalten.

Tabelle I

F-Auflage bez. auf Pol	Oleo- phobierung ¹⁾	Hydro- phobierung ²⁾	Trockenanschmutzung AE ³⁾	nach Shampooonierung ³⁾
0,05 %	110 + 5	90/100	4–5	5
0,1 %	120 + 6	100/110	5	5
0,2 %	130 + 6	110	5	5
Produktauflage bez. auf Pol				
0,5 %	110 + 6	100	5	5
1 %	120 + 6	100/110	5	5
2 %	120 + 6	100/110	5	5

Bestmöglicher Testresultate:

Oleophobierung:	150 + 8
Hydrophobierung:	100
Trockenanschmutzung:	5

Die in der Tabelle für die Hydrophobierung angegebenen Noten 100/110 und 110 besagen, daß das erzielte Ergebnis besser ist als bei der normalerweise vorgesehenen maximalen Note 100.

Die mit einem kationisch dispergierten Handelsprodukt erzielten Vergleichsergebnisse sind in Tabelle II angegeben:

Tabelle II

F-Auflage bez. auf Pol	Oleo- phobierung ¹⁾	Hydro- phobierung ²⁾	Trockenanschmutzung AE ³⁾	nach Shampooierung ³⁾
0,05 %	110 + 5	70/80	2-3	4-5
0,1 %	110 + 6	80	2-3	4-5
0,2 %	110 + 6	80	3	4-5
Feststoffauflage bez. auf Pol				
0,5 %	110 + 6	70	2-3	4-5
1 %	110 + 6	70	2-3	4-5
2 %	110 + 6	70/80	2-3	4-5

Beispiel 17:

Auf Gewebe aus Polyamid-6-Filamenten werden die Produkte der Beispiele 1, 5, 7, 8, 9 und 13 aus ihren acetonischen Lösungen aufgebracht. Die Lösungen enthalten ca. 1,2 g Produkt in 250 ml Aceton und werden durch Foulardieren auf das Gewebe aufgebracht. Die Flottenaufnahme beträgt ca. 30 bis 40%.

Die Gewebe werden einmal luftgetrocknet und 1 min bei 160°C kondensiert. Die Oelabweisungswerte nach AATCC wurden direkt sowie nach 3 Stunden alkalischer Kochwäsche mit 2 g/l Leomin® OR der Firma Hoechst AG und 1 g/l Trinatriumphosphat geprüft. Nach der Kondensation wurde die Fluorauflage bestimmt, ebenso nach der alkalischen Kochwäsche. Es werden die in der Tabelle III angegebenen Werte erhalten.

Tabelle III

Produkt gemäß Beispiel	AATCC-Test Anfangseffekt	AATCC-Test nach 3 h	F-Auflage nach Kond. %	F-Auflage nach Kochwäsche %	F-Retention %
1	6-7	6	0,056	0,042	75
5	6	5-6	0,056	0,040	73
7	6	5-6	0,060	0,043	72
8	6	5	0,060	0,039	65
9	6	5-6	0,060	0,044	73
13	6	5-6	0,060	0,044	73

Beispiel 18:

Das Produkt von Beispiel 13 wird analog dem in Beispiel 17 beschriebenen Verfahren auf Taftgewebe aus Polyester und Polyamid sowie auf eine Gewebe aus Wolle aufgebracht. Nach der Trocknung und thermischen Behandlung beträgt die Fluorauflage auf den Geweben 0,2%.

An den behandelten Geweben, und im Vergleich dazu auch an unbehandelten Geweben, werden die Oleophobierung nach der Methode BM/AATCC 18-1966, die Hydrophobierung nach der Methode AATCC 22-1952 und die Trockenanschmutzung nach folgender Vorschrift geprüft:

Auf 20 g Gewebe wird 1 g Schmutzmischung (Hoechster Straßenstaub) eingesetzt. Man füllt den Schmutz in eine große Plastiktüte, gibt die Lappchen (nicht mehr als 20 Proben) nacheinander dazu (um Paketbildung zu vermeiden) und bläst die Tüte mittels Druckluft auf. Die Tüte wird mit der Hand zugehalten. Nun werden die Proben mit dem Schmutz 1 1/2 min intensiv geschüttelt. Die angeschmutzten Proben werden herausgenommen und einzeln durch leichtes Abschütteln von oberflächlich anhaftenden Schmutz befreit. Anschließend werden die Proben gegenüber einem angeschmutzten unbehandelten Gewebe visuell abgemustert.

Die bei den Ausprüfungen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Gewebe	Oleophobierung	Hydrophobierung	Trockenausschmutzung	
			behandelt	unbehandelt
PES-Taft	130 + 6	100	4-5	1-2
PA-Taft	130 + 6	100	4-5	1-2
Wolle	120 + 5	100	4	1

Die unbehandelten Gewebe erzielen bei der Oleophobierung und der Hydrophobierung die Noten "0".

Bestmögliche Testresultat:

Oleophobierung: 150 + 8
 Hydrophobierung: 100
 Trockenanschmutzung: 5